

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-225936

(43) 公開日 平成8年(1996)9月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	14/34		C 2 3 C	14/34 V
	14/06			14/06 F
G 0 2 B	1/10		G 0 3 F	1/08 A
G 0 3 F	1/08		H 0 1 L	21/205
H 0 1 L	21/205		G 0 2 B	1/10 Z
審査請求 未請求 請求項の数24 OL (全 15 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-330046

(22) 出願日 平成7年(1995)12月19日

(31) 優先権主張番号 3 7 8 8 4 8

(32) 優先日 1995年1月26日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390009531

インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション

INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION

アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州アーモンク (番地なし)

(72) 発明者 サンバス・ブルジョッサマン

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ヨークタウン ハイツラヴォア コート 2075

(74) 代理人 弁理士 合田 潔 (外2名)

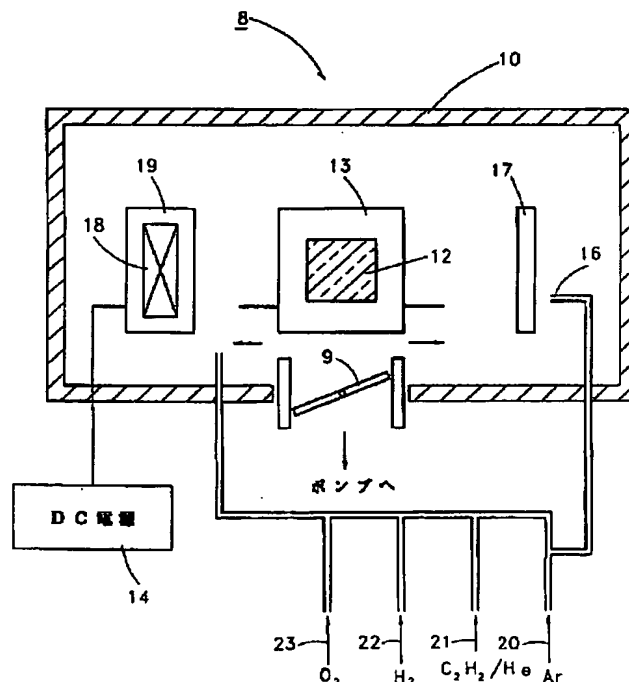
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法

(57) 【要約】

【課題】 アルゴン／炭化水素／水素／酸素のプラズマから、アモルファス水素添加炭素膜を堆積する反応性スパッタリングの方法を提供する。

【解決手段】 アモルファス水素添加炭素膜は、可視領域において光学的に透明であり、UVおよびDUVの波長で、特に365nm, 248nm, 193nmの波長で部分的に吸収される。さらに、本発明により製造された膜は、アモルファスであり、硬質であり、耐引っかき性があり、エキシマレーザ・アブレーションまたは酸素反応性イオン・エッチング・プロセスでエッチング可能である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】反応性スパッタ堆積によって基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法であって、アルゴンと、水素と、酸素と、炭化水素およびヘリウムを含む反応性ガスとを含むプロセス・ガスを与える工程と、

前記基板と、前記基板とグラファイト・ターゲットをブレクリーニングするイオン銃と、前記チャンバを真空排気するポンプ手段とを有する堆積チャンバを与える工程と、

前記イオン銃を介して不活性ガスを含むブレクリーニング・ガスを導入し、イオン形態で前記ブレクリーニング・ガスのエネルギー・フラックスを生成し、前記ブレクリーニング・ガスを用いて前記基板をブレクリーニングする工程と、

前記堆積チャンバに前記プロセス・ガスを導入し、前記グラファイト・ターゲットに DC バイアス電圧を印加し、前記基板上にアモルファス水素添加炭素膜を反応的にスパッタ堆積する工程と、を含む、基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項 2】前記炭化水素は、不飽和化合物または飽和化合物である、請求項 1 記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項 3】前記飽和炭化水素はアルカンである、請求項 2 記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項 4】前記アルカン化合物は、メタン、エタン、プロパン、ブタンよりなる群から選択される、請求項 3 記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項 5】前記アルカン化合物はメタンである、請求項 4 記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項 6】前記不飽和炭化水素は、アルケンおよびアルキンよりなる群から選択される、請求項 2 記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項 7】前記アルケンは、エテン、プロペン、イソブテン、n-ブテンよりなる群から選択される、請求項 6 記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項 8】前記アルキン化合物は、アセチレン、プロピン、1-ブチン、2-ブチンよりなる群から選択される、請求項 6 記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項 9】前記アルキン化合物はアセチレンである、請求項 8 記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項 10】すべての前記アルゴン、前記水素、前記酸素、前記炭化水素ガス、前記ヘリウム・ガスは、実質的に純粋である、請求項 1 記載の基板上にアモルファス

水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項 11】すべての前記アルゴン、前記水素、前記酸素、前記炭化水素ガス、前記ヘリウム・ガスは、98.5~99.99%の純度である、請求項 10 記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項 12】前記炭化水素ガスは、ヘリウムでかなり希釈されて希釈ガスを生成する、請求項 1 記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項 13】前記希釈ガスは、約 50~1%の炭化水素と 50~99%のヘリウムとからなる請求項 12 記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項 14】前記希釈ガスは、2%のアセチレンと 98%のヘリウムとからなる、請求項 12 記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項 15】前記プロセス・ガスは、1~100 sccm の全流量で、および 1~20 mTorr の全圧で、前記チャンバ内に導入される、請求項 1 記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項 16】前記アモルファス水素添加炭素膜を堆積する前に、アルゴン、またはアルゴンおよび酸素のプラズマまたはイオンビームにより、前記基板をブレクリーニングする、請求項 1 記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項 17】前記アモルファス水素添加炭素膜は、水素を含むアモルファス結晶構造を堆積したものである、請求項 1 記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項 18】前記アモルファス水素添加炭素膜は、約 500~5000 オングストロームの厚さを有する、請求項 1 記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項 19】前記アモルファス水素添加炭素膜は、365 nm, 248 nm, または 193 nm の波長で、0.5~10%の光透過率を有する、請求項 1 記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項 20】前記基板は、25~400℃の範囲でプレヒートされ、前記波長で前記基板の光透過率を調整する、請求項 1 記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項 21】酸素プラズマ中での反応性イオン・エッチングにより、前記アモルファス水素添加炭素膜をパターンニングし、前記基板上にパターンニングされた層を形成する工程をさらに含む、請求項 1 記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項 22】前記アモルファス水素添加炭素膜を、193 nm レーザ・アブレーション・プロセスによってパターンニングし、前記基板上にパターンニングされた層を形成する、請求項 1 記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項23】基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法であって、

前記基板をブレクリーニング・ガスにさらす工程と、

水素、酸素、ヘリウムを含むガスを与える工程と、

グラファイト・ターゲットを与える工程と、

前記グラファイト・ターゲットに電圧を印加する工程と、

前記グラファイト・ターゲットを粒子ビームに向けて前記基板上にアモルファス水素添加炭素膜をスパッタ堆積する工程と、を含む、基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項24】スパッタ蒸着によって基板上に、ダイヤモンド・ライク炭素膜を堆積する方法であって、

炭化水素およびヘリウムのガスを混合する工程と、

前記基板と、炭素を含むターゲットとを有するスパッタ・チャンバを与える工程と、

前記混合ガスを前記スパッタ・チャンバへ導入して、前記基板上へダイヤモンド・ライク炭素を堆積する工程と、を含む、基板上にダイヤモンド・ライク炭素膜を堆積する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アモルファス水素添加炭素膜のスパッタ堆積方法に関する。

【0002】

【従来の技術】位相シフトマスクは、次世代のマイクロ・プロセッサおよび高密度256Mバイト～1GバイトDRAMメモリ・チップの製造において重要な役割を演じるであろう。位相マスクは、光学・ツールの露光焦点深度を増大させることによって、リソグラフィの基本原則を改良するであろう。このことは、フィーチャ鋭度(feature sharpness)を犠牲にすることなく、フォトレジストに高アスペクト比のプロファイルを複写することを可能にする。位相マスクは、また、小さい(0.25μm)トランジスタ・ゲートを形成し、回路速度を増大させるのに用いることができる。さらに、位相をシフトさせてマスク性能を向上させることによって、製造環境における光学・ツールの寿命が延び、かなりのコスト節約ができるであろう。

【0003】提案されているいくつかの位相マスクの中で、文献Solid State Technology, January issue, page 43 (1992)にBurn J. Linによって提案された単一層減衰シフトが、その製造の容易さの故に広く採用されている。この場合、フィーチャ・マスク・エッジで180°の位相シフトに対し5～10%の透過率を有する単一層のみが必要とされる。I-line, 365nmでは、単一層Cr埋込みシフトが、文献Photomask Japan 1994, Japan Chapter

er of SPIE, Kanagawa Science Park, Kanagawa, Japan 1994にF. D. Kalkらによって提案されている。

【0004】また、365nmでは、許容できる性能を有するMoSi₂O₃N₂ (モリブデン・シリコン・オキシナイトライド)の単一層が、文献Photomask Japan'94, Japan Chapter of SPIE, Kanagawa Science Park, Kanagawa, Japan 1994にSaitoらによって提案されている。

【0005】しかし、DUV (遠紫外), 248nmでは、これらのナイトライドおよびオキシナイトライド材料は、透過率が低い。したがって、単一層減衰位相シフト材料としてSi₃N₄ (Si)膜が、248nmで高い透過率を実現できるとして、文献SPIE's 1994 Symp. on Microlithography, San Jose, CaliforniaにS. Itoらによって提案されている。モリブデン・シリコン・オキシナイトライドおよびシリコンナイトライド・シリコン材料に関連する主な問題は、膜をエッチングするのに用いられる反応ガスがまた、石英基板をエッチングして、不所望な位相変化を生じさせることである。石英基板上に追加の膜を堆積して、RIEエッチング停止層として機能させるならば、マスクの製造においてプロセスが複雑になり費用が増大する。

【0006】埋込みシフトにおけるように、クロムオキシサイドをエッチングするのに用いられる、塩素を主成分とするガスは、信頼性が悪く制御が難しいことが知られている。また、塩素ガスおよびヘキサバレント(hexavalent)クロム化合物に関連する環境問題および安全の問題がある。

【0007】他のa-C:H膜が、A. Callegariらによる文献, J. Vac. Sci. Technol. 11, 2697 (1994)および米国出願第08/001,374号明細書により提案されている。このような膜は、酸素プラズマ中で、あるいはエキシマレーザ・アブレーションを用いることにより、安全にエッチングされ、UVおよびDUVで位相の要件および透過率の要件を満たすことができる。これは、プロセス・パラメータを変えて膜中のダイヤモンド対グラファイト比を制御することによって、実現される。

【0008】前述したa-C:H膜は、プラズマ励起CVD (PECVD)によって堆積される。このようなプラズマは、クーロン力によって基板に引きつけられる非常に多数の粒子を生成する傾向があることが、G. S. Selwinらによって文献Appl. Phys. Lett., 57, 1990に報告されている。これは、マスクに不所望な欠陥を生じる。今日製造される光学的に暗いCrマスクは、非常に低い粒子計数、すなわち6インチ(15.24cm)平方当たり30個以下の粒子を有

している。今日、半導体産業のために製造されるすべてのマスク・ブランクは、好適な堆積方法としてスパッタリングを用いて、粒子汚染のレベルを最小にしている。

【0009】グラファイト・ターゲットからの反応性スパッタリングの方法は、文献LEYBOLD's Electronics Newsletter No. 4, 12/93, page 14に報告されている。この文献では、アルゴン／アセチレン／水素のプラズマ混合ガス内で行われる。この場合、基板にバイアスが加えられて、高い膜密度および硬度が得られる。

【0010】他の方法が、K. J. SchulzおよびF. O. Sequedaによって文献the IBM technical Disclosure Bulletin, vol. 37 No 06A, June 1994, page 423に述べられている。このプロセスは、マグネトロン・スパッタリング・ターゲットに対し、低周波（30～150 KHz）を用い、堆積は、グラファイト・ターゲットからのスパッタリングおよびメタンのような炭化水素供給ガスのPECVDの両方により行われる。

【0011】上述したすべてのプロセスは、記録磁気ディスクのような磁気メモリ装置を被覆するのに最適である。a-C:H膜堆積は、最適化されて、記録磁気ヘッドおよび炭素被覆磁気ディスクとの間の低摩擦係数を達成する。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、UV（紫外線、例えばI-Line 365nm）およびDUV（遠紫外線、例えば248nmおよび193nm）減衰位相シフト・マスクを形成するのに必要な光学特性を有するa-C:H膜をスパッタリングする方法を提供することにある。この方法は、余分のコストまたはツール／プロセスの開発を必要とすることなく、マスク・ブランク産業に用いられている現在の製造ツールに容易に拡張することができる。

【0013】本発明の他の目的は、アルゴン／炭化水素／ヘリウム／水素／酸素の混合ガス（炭化水素は、好適には、ヘリウム中に希釈されたアセチレンである）中で、グラファイト・ターゲットからのスパッタリングによって、堆積を行うことにある。反応性炭化水素ガスは、大きい屈折率を実現するといったような、PECVD膜に類似の特性を有する膜を作成するのを助ける。水素および酸素は、膜透過率を増大させる働きをする。アルゴンをベースとしたスパッタリング・プロセスは、純粋なPECVDプロセスに関連した粒子汚染の問題を軽減する。

【0014】本発明のさらに他の目的は、UVおよびDUVでの膜の光学特性が最適化されて、半導体デバイスの製造に用いられる減衰位相マスクおよび普通のマスクの要件を満たす反応性スパッタリングの方法を提供する

ことにある。プロセス・ガスの化学的性質およびプロセス・パラメータは、特有に最適化されて、必要な光学特性を実現する。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の広い態様は、アモルファス水素添加炭素膜のスパッタ堆積方法である。

【0016】本発明の特定の態様は、アルゴン／炭化水素／水素／酸素のプラズマ中で、グラファイト・ターゲットからの反応性スパッタリングによって、基板上に水素添加アモルファス炭素膜を堆積することである。

【0017】特に、アルゴンと、少量の水素と、キャリア・ガスとしての水素により十分に希釈されたアセチレンと、任意の少量の酸素とを用い、基板上にa-C:H膜を堆積する。本発明により製造される膜は、光学的に透明であるが、365nm, 248nm, 193nmの波長で部分的に吸収性があり、単一層減衰位相シフト・マスクの応用には極めて有用となる。さらに、本発明によって形成された膜は、酸素反応性イオン・エッチング・プロセスまたはレーザ・アブレーション・プロセスによって、容易にエッチングされ、したがってマスク応用のパターンニングを容易にする。

【0018】本発明の他の特定の態様は、反応性スパッタリングによって、基板上にアモルファス炭素膜を堆積する方法であって、この方法は、アルゴン、水素、任意の少量の酸素、炭化水素およびヘリウム・ガスを混合する工程と、グラファイト・ターゲットと基板とを有する反応性スパッタ・チャンバを与える工程と、前記プロセス混合ガスを前記チャンバに導入する工程と、前記グラファイト・ターゲットにDCバイアス電位に加えて、プラズマを開始させ、ターゲットの反応性スパッタリングによって、基板上にa-C:H膜を堆積する工程とを含んでいる。

【0019】特に、本発明は、アルゴンと、水素と、酸素と、水素によって十分に希釈されたアセチレンとからなる混合ガスを用いて、グラファイト・ターゲットから膜を反応性スパッタすることによって、アモルファス炭素膜を堆積する方法を与える。この方法を用いることによって形成されたアモルファス炭素膜は、光学的に透明であるが、UVおよびDUVでは部分的に吸収される。

特に、マスク・フィーチャ・エッジでの180°位相シフトに必要とされる膜厚に関係したUVおよびDUV透過率を、365nm, 248nm, 193nmの波長で、5～10%とすることができる。またDUVでは、1%より小さい透過率が得られ、この膜を、これらの波長で普通のフォトリソ・マスクとして使用できるようにする。可能なマスク製造のフローチャートも含まれている。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明は、グラファイト・ターゲットからの反応性スパッタリングによって、単一層減衰

位相シフト・マスク吸収体として用いられる高品質で硬質の水素添加アモルファス炭素膜を形成する方法に関する。本発明によって形成された膜の、UVおよびDUVにおける光学特性、およびリソグラフィック・フィーチャは、前述したシフトを埋め込むモリブデン・シリコン・オキシナイトライド、シリコンナイトライド・シリコン、およびクロムのような他の膜から得られたものより非常に優れている。したがって、本発明のアモルファス炭素膜で被覆された石英基板は、UVおよびDUV波長で用いられる減衰位相シフト・マスクの製造のためのマスク・ブランクとして非常に有用である。

【0021】図1は、本発明のアモルファス炭素膜を堆積するために用いることのできるスパッタ堆積装置8の図である。この装置は、反応チャンバ（スパッタリング・チャンバ）10を備えている。この反応チャンバは、スロットル・バルブ9を有し、このバルブは、反応チャンバを図示しない真空ポンプから分離する。グラファイト・スパッタリング・ターゲット19は、反応チャンバ10に取り付けられている。永久磁石18は、スパッタリングの際にプラズマ密度を高めるために、ターゲットの裏側に設けられている。スパッタリング・ターゲットは、DC電源14に電気的に接続されている。イオン銃17は、反応チャンバ10に取り付けられている。注入口16は、Arガスをイオン銃に流入させる。石英基板12は、サンプル・ホルダ13上に取り付けられている。石英基板12はサンプル・ホルダ（機械的駆動部）13上に取り付けられているので、サンプル・ホルダは石英基板をスパッタリング・ターゲットまたはイオン銃の前で前後に移動することができる。イオン・ビーム・クリーニングの際には、基板12は、均一なクリーニングができるようにイオン銃17の前で前後に移動される。反応性スパッタリングの際には、基板12は、均一な膜堆積ができるようにスパッタ・ターゲット19の前で前後に移動される。

【0022】また、反応チャンバ10は、種々のガスを反応チャンバ10内に導く導管20、21、22、23を備えている。例えば、予め混合された炭化水素ヘリウム混合ガス、水素ガスおよび酸素ガスは、それぞれ導管21、22、23を経て反応チャンバ10内に導かれ、一方、イオン・ビーム・クリーニングとスパッタリングのためのArガスは、導管20を介して導かれる。

【0023】本発明で用いられる炭化水素ガスは、最初はガス状であり、次にこのプロセスで用いられる反応条件でプラズマを形成することができる、どのような炭化水素化合物でもよい。炭化水素の用語は、化合物を構成する分子が、炭素原子と水素原子のみを含んでいることを意味している。本発明の一実施例によれば、飽和または不飽和炭化水素化合物を、このプロセスで用いることができる。定義によれば、飽和炭化水素化合物は、分子が単結合炭素のみを含んでいる化合物であり、一方、不

飽和化合物は、分子が2重または3重結合炭素を含んでいる化合物である。このプロセスで考えられている適切な炭化水素は、アルカン、アルケンおよびアルキンを含んでいる。

【0024】アルカンは、ここでは分子が炭素原子間に単結合のみを含む化合物として定義される。このプロセスで用いることができる適切なアルカンは、メタン、エタン、プロパン、ブタン等のような化合物を含んでいる。これらのアルカンの中で、メタンが最も好適である。

【0025】アルケンは、ここでは分子が2重結合炭素を含む化合物として定義される。このプロセスで用いることができるアルケン化合物は、エテン、プロペン、イソブテン、n-ブテン等のような化合物を含んでいる。

【0026】アルキン化合物は、ここでは分子が3重結合炭素を含む炭化水素として定義される。このプロセスで用いられる適切なアルキンは、アセチレン、プロピン、1-ブチン、2-ブチン等のような化合物を含んでいる。これらのアルケンの中で、アセチレンが最も好適である。

【0027】本発明の特に好適な実施例では、アモルファス炭素膜の形成に用いられる好適な反応性炭化水素ガスはアセチレンである。さらに、アセチレン/メタンのような炭化水素ガスの混合ガスを、本発明の反応性炭化水素ガスとして用いることもできることを理解すべきである。炭化水素は、混合ガスにおける炭化水素の最終濃度が1%~約10%となるようにヘリウムで希釈するのがより好適である。炭化水素は、全混合ガスの約2%を構成するのが最も好適である。

【0028】本発明で用いられるガスは、95.5%より大きい純度を有するのが好適である。好適な実施例では、ガスは、約98.5%~約99.99%の範囲の純度を有する。ガスは、約99.99%の純度を有するのが最も好適である。

【0029】高純度の希釈された炭化水素ガスは、反応チャンバに導入される前に、同じガス・シリンダ内で予め混合される。アルゴンガス、水素ガス、酸素ガス、および炭化水素/ヘリウム・ガスは、約1mTorr~50mTorrのプロセス混合ガスの全圧を与えるのに十分な流量で、それらを個々の流量調節器を最初に通すことによってチャンバ内に導入される。最も有効なアモルファス炭素膜を形成するには、プロセス混合ガスの圧力が約1~20mTorrであるのが好適である。上記の条件は、流量調節器を介して炭化水素/ヘリウム・ガスを別個に導入することによって、または所望のスパッタリング圧を与えるいかなる可能かつ安全な組合せで幾つかのガス・シリンダ内で、アルゴン、水素、酸素、炭化水素/ヘリウムを予め混合することによっても得ることができる。アルゴン、酸素、水素、炭化水素/ヘリウムの混合ガスを、個々の流量調節器を介してチャンバ内に

導入するのがより好適である。

【0030】本発明のアモルファス炭素膜で被覆される適切な基板は、プラスチック、金属、色々な種類のガラス、磁気ヘッド、電子チップ、電子回路ボード、半導体デバイス等のような素材を含んでいる。被覆される基板は、スパッタリング・チャンバ装置内に配置することができるならば、どのような形または大きさであってもよい。したがって、あらゆる大きさを有する規則的または不規則的形狀の対象物を、本発明において用いることができる。基板は、半導体デバイスの製造に用いられるフォトリソグラフィ・マスクの生産において用いられる石英板またはガラス板であるのがより好適である。

【0031】基板は、スパッタ装置の反応性スパッタリング・チャンバ内の基板ホルダに取り付けられる。次に、反応性スパッタリング・チャンバは密閉され、約 1×10^{-4} 〜約 1×10^{-7} Torr の範囲の圧力になるまで真空排気される。

【0032】上述した所望の圧力範囲まで反応チャンバを真空排気した後、基板を、 $25 \sim 400^\circ\text{C}$ の温度に任意に加熱することができる。基板は、全堆積プロセスを通じて、 25°C の一定温度に保持するのがより好適である。

【0033】用いられる基板物質は、アモルファス炭素膜を堆積する前に、チャンバに取り付けられたイオン銃を用いて、その場イオン・ビーム・クリーニングを任意に行うことができる。本発明で用いられる適切なクリーニング技術は、水素、アルゴン、酸素、窒素またはこれらの混合物を用いたプラズマ・スパッタリングまたはイオン・ビーム・クリーニングを含んでおり、これらは、単独で、または適切な連続した組合せで実行される。

【0034】所望のポンプダウン圧に達した後、混合ガスが、約 $1 \sim 100 \text{ sccm}$ の全流量で反応性スパッタ・チャンバに導入される。反応性混合ガス（すなわちヘリウムで希釈されたアセチレン）の流量割合が $5 \sim 100 \text{ sccm}$ であり、スパッタリング・ガス（すなわちアルゴン）の流量が $1 \sim 100 \text{ sccm}$ であり、水素ガスおよび任意の酸素ガスの流量が $1 \sim 10 \text{ sccm}$ であるのがより好適である。炭化水素とヘリウムの混合ガスの流量が約 21 sccm であり、アルゴン・スパッタリング・ガスの流量が約 7 sccm であり、水素ガスおよび任意の酸素ガスのそれぞれの流量が約 1 sccm であるのが最も好適である。炭化水素とヘリウムの混合ガスは、約 $1 \sim 20 \text{ mTorr}$ の圧力で反応チャンバ内に導入される。混合ガスが約 7 mTorr の圧力で導入されるのが、本発明の他の好適な態様である。混合ガスの反応性スパッタリング・プラズマを得るためには、グラフアイト・ターゲットを、堆積プロセスを通じて、約 $300 \sim 800 \text{ V}$ の一定DCバイアスに保持する。カソード・バイアスを、プロセスを通じて、約 500 V に保持するのが最も好適である。この電圧は、DC電源を用いる

ことによってターゲットに供給される。スパッタ・ターゲットに加えられるパワー密度は、 $0.8 \sim 19.4 \text{ W/cm}^2$ である。本発明で用いられるパワー密度は、好適には、堆積プロセスを通じて、約 2 W/cm^2 に維持される。アモルファス炭素膜は、基板上で膜の実質的に連続した被覆が得られるような速度で基板上に堆積される。特に、前述したプロセス・パラメータを用いることによって、アモルファス炭素膜は、約 $20 \sim 400$ オングストローム/分の速度で基板上に堆積される。基板にアモルファス炭素膜を堆積する速度は、 66 オングストローム/分の速度であるのが最も好適である。

【0035】本発明によれば、基板上に堆積されたアモルファス炭素膜は、 $500 \sim 5000$ オングストロームの厚さである。アモルファス炭素膜被覆の厚さは、 $1000 \sim 2500$ オングストロームであるのがより好適である。膜の厚さおよび/または水素含有量を変えることによって、膜の透過率を変えることができることに注目すべきである。したがって、水素を含むプロセス・ガスを用いて、膜の厚さおよび/または水素含有量を単に増加または減少させることによって、所定の透過率で基板を作ることが可能である。このプロセスによって形成されたアモルファス炭素膜の好適な透過率は、約 $1000 \sim 2500$ オングストロームの膜厚に相当する 365 nm 、 248 nm 、および 193 nm の波長では約 $5 \sim 10\%$ の範囲である。

【0036】基板上にアモルファス炭素膜を堆積した後、特定の応用に依存する被覆物質を、アニールまたはアニールしないことができる。アニーリングは、一般に、アルゴン/水素雰囲気中で基板を $100 \sim 400^\circ\text{C}$ に加熱することを含む。アモルファス炭素膜は、アニールしないのが最も好適である。

【0037】本発明のアモルファス炭素膜は、また、非常に硬質の保護被覆を有する基板を与える。アモルファス炭素膜は、約 $550 \sim 750 \text{ nm}$ の波長で光学的に透明であり、 $190 \sim 500 \text{ nm}$ の波長で部分的に吸収性である。

【0038】主に、本発明によって形成されたアモルファス炭素膜は、UV (365 nm) およびDUV (248 nm および 193 nm) 単一層減衰位相シフト・マスクのための理想的な吸収体として用いられる。そのようなフォト・マスクは、ある限界レベルの将来の半導体チップの製造において、クロム・マスク・ブランクを置き換えるものとして用いられるであろう。これらのマスクは、光学的リソグラフィ・ツールの光学的性能を高めるであろう。

【0039】炭素フォトマスクを、高フルエンスの 193 nm レーザ放射線または酸素中での反応性イオン・エッチングを用いて、レーザ・アブレートすることができる。酸素反応性イオン・エッチング (RIE) プロセスにおける炭素とフォトレジストとの間のエッチング速度

比は、約1:2である。これは、炭素フォトリソマスクを、従来の技術を用いてエッチングでき、パターニングできることを意味している。炭素が集束イオン・ビーム法によって堆積されるので、膜欠陥を免れるために欠陥マスクを修正することは、可能である。不透明欠陥の修正、すなわち不所望な領域からの炭素の除去は、レーザ・アブレーションによって可能である。したがって、本発明により教示される方法によって、正しい光学特性の炭素膜が作成されるので、今日存在する他のサポート処理手段により、欠陥のないマスクを作成できる。

【0040】位相シフト・マスク技術において、マスク・フィーチャ・エッジにおける干渉効果を減じ、したがってフォトリソ・プロファイルの解像度を増大させるためには、次の炭素膜厚さが要求される。

【0041】

$$d = (\lambda/2) / (n-1) \quad (1)$$

ここにdは、プロファイロメトリ (profilometry) によって測定された膜厚であり、 λ は、イメージング・プロセスにおいて用いられる放射線波長であり、nは、その波長での膜の屈折率である。一般に、nの値は1.6~2.2の範囲にある。より一般的には、nの値はDUVで1.71~1.78である。水素がプロセスに加えられると、屈折率は減少し、膜透過率は増加する。ここで用いられるプロセスについては、UVおよびDUVで4~10%の透過率が、容易に得られる。

【0042】本発明の炭素膜は、248nmで9~11%の低反射率を有し、レチクル/マスクから反射された不所望なフレアを減少させる働きをする。

【0043】以下の例は、本発明の範囲を説明するために与えられる。これらの例は、説明のためのみに与えられるので、実施される発明は、これらに限定されるものではない。

【0044】例1

次の例は、アルゴン/水素/アセチレン/ヘリウムの混合ガス内でグラファイト・ターゲットからの反応性スパッタリングによって基板、好ましくは石英板上にアモルファス炭素膜を堆積するプロセスを説明するために与えられる。

【0045】1インチ (2.54cm) 円形石英ディスク上に、5インチ (12.70cm) × 5インチ (12.70cm) × 0.090インチ (0.228cm) 厚さの石英板上に、および6インチ (15.24cm) × 6インチ (15.24cm) × 0.250インチ

(0.635cm) 厚さの石英板上に、アモルファス炭素膜を堆積するための実験を行った。すでにプレクリーニングされた基板は、(フィルタリングされた) 窒素ガスでブロー・ドライされ、図1の基板ホルダに取り付けられる前に残留微粒子が除去される。その後、反応チャンバは、約 1×10^{-6} Torr以下のベース圧まで真空排気される。基板は、まず、1mTorrの圧力におい

て500V、1mA/cm²のビーム電流密度で3分間、イオン・ビーム・クリーニングされ、石英基板への炭素膜の良好な接着を確実にした。アモルファス炭素膜は、1.94W/cm²のパワー密度および7mTorrの圧力において、それぞれ7/1/21sccmの流量比 (プロセス388、表1) でアルゴン/水素/アセチレン-ヘリウムの混合ガスから堆積された。このプロセスで用いられるガスは、約99.99%よりも高い純度を有し、さらに、炭化水素/ヘリウムの混合ガスは、98%のアセチレンと2%のヘリウムとで構成されている。アモルファス炭素膜は、約66オングストローム/分の速度で基板に堆積された。プロセスは、約1600~1700オングストロームの膜厚が得られた後に停止された。

【0046】例2

次の例は、アルゴン/水素/アセチレン-ヘリウムの混合ガスでグラファイト・ターゲットからの反応性スパッタリングによって形成されたアモルファス炭素膜の光学特性を説明する。例1で説明したように被覆された基板の、この例により測定された光学特性は、1) 光学濃度OD、2) パーセント透過率T%、3) 位相角 ϕ 、4) 屈折率nである。光学濃度ODは、膜の透過率Tの10を底とする対数として定義される。ここに、Tは、入射光強度に対する透過光強度の比として定義される。したがって、

$$OD = \log_{10} T \quad (2)$$

および

$$T = 10^{-OD} \quad (3)$$

である。さらに、光学濃度は、下式に示すように厚さに正比例する。

【0047】

$$OD = \alpha d \quad (4)$$

ここに、 α は、測定される波長に依存する物質の特性である線形吸収係数である。この例における光学濃度は、IBM製Model #9420 UV-可視分光光度計を用いて、900~200nmの波長範囲で測定された。代表的なスペクトルを、図2に示す。

【0048】アモルファス炭素膜の位相角は、257nmで動作する2ビーム・レーザ干渉計によって直接に測定された。このセットアップについての説明は、O. Doveらによる文献Proc. 12th Annual BACUS, SPIE, Sunnyvale CA, Sept. 1992に記載されている。この技術では、Arイオン・レーザから514nmで数Wの緑色光ビームを、周波数二倍器に通過させることによって、257nmで約1mWの放射線が得られる。基板での複数のスポットは、直径が約30 μ mであり、300 μ mだけ離間されている。石英基板と、石英基板上のa-C:H被覆領域とを通るビームの光学路の差を比較することによって、直接的な位相測定値が得られた。これ

は、尖鋭なa-C:H/石英のステップを横切って2つのビームを低速で移動させることによって、行われた。このような尖鋭なステップは、標準的なフォトリソグラフィによって定められるフォトレジスト・ステンスルを経て、アモルファス炭素膜を反応性イオン・エッチングすることによって、形成された。このセットアップを用いた位相測定によるデータを、図3に示す。

【0049】石英基板上に堆積されたa-C:H膜上の位相角測定値を用いて、(1)式を書き直した下式によって、膜の屈折率nを計算した。

【0050】

$$n = 1 + \lambda(\phi) / d \quad (5)$$

ここに、 $\lambda(\phi)$ は、次式によって波長の一部に変換された、測定位相角 ϕ (度)である。

【0051】

$$\lambda(\phi) = \lambda \times (\phi / 360) \quad (6)$$

ここで用いられる種々のプロセスに対し、一般的な屈折率nの値は、1.75~1.85の範囲で変化した。nの値は、257nmで計算された。我々は、248nmでは、屈折率nはこの値からあまり変化しないものと仮定した。さらに、248nmで180°の位相を目標とする場合には、約6.5°の補正を、257nmで測定された位相に加えて、波長の差を考慮しなければならない。したがって、図3に示す例は、約186°±3°の位相を有している。

【0052】図8の表1は、前述したプロセス・パラメータおよび光学特性の概要を示している。表1には、488nmでの透過率が加えられていることに注意されたい。現在の工業プラクティスでは、マスクを通る透過光を測定することによって、この波長での欠陥に対し、マスクが検査される。これらの検査ツールが許容する、488nmでの最大の透過率は、約80%である。本発明の方法によって製造されたa-C:H膜は、この要件を満たすことは明らかである。

【0053】表1は、光学特性を、行データ形式で表している。いくつかのプロセスで、180°±5°の位相角が得られることを示している。これらの位相角は、257nmで測定された。したがって、表1の行位相角データに6.5°の修正を加えることによって、248nmでの対応する正しい位相角が得られる。位相角と厚さは正比例するので、表1で示されるプロセスに対し248nmで180°位相シフトを発生するのに必要な膜厚を計算することができる。また(4)式によれば、光学濃度ODと膜厚dとは、吸収係数 α を介して正比例する。したがって、180°の位相角に対応する各膜厚に対して、対応する光学密度を計算することができる。たとえば、表1のプロセス386から、1665オングストロームの全膜厚に対して、257nmで169°の位相変化を計算した。248nmでの対応する位相変化は、約176°となる。したがって、(180/17

6)×1665=1703オングストロームの膜厚は、248nmでの所望の180°位相変化を生じる。対応する光学濃度は、 $OD = (1703/1665) \times 0.99 = 1.01$ となる。(3)式を用いて、透過率は $T = 10^{-OD} = 0.098$ (9.8%)である。

【0054】表2は、(1)式を用いた、248nmでの180°位相シフトに必要な膜厚と、表1のデータから推定された対応する光学特性とを示している。したがって、適当な膜厚を選ぶことによって、プロセス混合ガスのようなプロセス・パラメータを変えて、4.7~11.2%の透過率を得ることができる。例1に説明した反応性スパッタ堆積プロセスの期間の注意深いタイミングによって、石英基板上に堆積された適当な膜厚が達成される。

【0055】例3

この例は、アモルファス炭素膜の膜特性を、どのように変更して、I-Line 365nmおよびDUV 193nmでの減衰位相シフト・マスク、および通常のマスクとして、その使用を拡張できるかを説明する。表1に説明したプロセスは、248nmで作用する減衰位相シフト・マスクに対し、最適化されている。

【0056】まず初めに、365nmで5~10%の透過率を有する膜を形成するプロセスを説明する。図4は、プロセス381の光学濃度対波長の関係を示す。365nmで、0.72の光学濃度ODが得られる。365nmでのアモルファス炭素膜の屈折率は、約1.4%の量だけ、257nmでの値より大きいことが、Callagariらにより文献J. Vac. Sci. Technol. 11, 2697(1994)に報告されている。したがって、プロセス381に対し、表1に示される257nmでの値から計算された屈折率は、 $n = 1.78 \times 1.14 = 2.03$ となる。(1)式を用いて、365nmで180°の位相シフトを発生させるのに必要な膜厚は、 $d = (365/2) / (2.03 - 1) = 177.2\text{nm}$ (177.2オングストローム)である。対応する光学濃度は $OD = (177.2/1650) \times 0.72 = 0.77$ である。(4)式を用いることによって、17%の対応透過率が得られる。この値は、必要とされる10%の値よりも大きい。透過率を少なくとも10%に減少させるためには、膜を、上昇温度で堆積し、または室温で堆積し、そしてアニールすることができる。すべてのこれらのケースにおいて、水素のロスが発生し、四方(tetrahedral)結合の量が減少し、三方(trigonal)グラフアイト結合の量が増大する。このことは、10%以下の透過率の条件を満たすことのできる、光学的に暗い膜を形成する。基板堆積温度は100~300℃とするのが好適であり、およびアニール温度は100~400℃とするのが好適である。

【0057】プロセス混合ガスに水素が加えられると、高い透過率が実現されるので、表1の390に示されるプロセスを用いて、193nmでの減衰位相シフトとして用いられるアモルファス炭素膜を堆積することができる。

【0058】193nmでは、屈折率を、表1に記載されている屈折率よりも小さくすることができる。ここで、 $n=1.70$ であると仮定する。図5から、193nmでの光学濃度の推定値は、1.41である。膜厚は、1668オングストロームである。(1)式を用いて、193nmで 180° の位相シフトを発生させるのに必要な膜厚は、 $d=(193/2)/(1.70-1)=137.9\text{nm}$ (1379オングストローム)である。対応する光学濃度は、 $OD=(1379/1668)\times 1.41=1.17$ である。(4)式を用いて、6.8%の透過率が得られる。この数値は、必要とされる5~10%の目標内にある。混合ガスに水素が用いられるならば、低い透過率が得られる。

【0059】かなり大きい透過率を必要とするならば、混合ガスに少量の酸素を加えることができる。表1のプロセス394に示されるパラメータを用いるが、1sccmの酸素ガスを加えて、堆積された膜に対する、光学濃度対波長が、また、図5に示されている(下側のカーブ)。この膜は、非常に高い光透過性を示している。CVDプロセス中に、グラファイト成分をエッチング除去することによって、酸素が低温でダイヤモンド形成を促進することが、Y. Liouらによって文献Mat. Res. Symp. Proc. Vol. 162, page 109, 1990に示されている。したがって、少量の酸素ガスを用いた反応性スパッタリングによって堆積された炭素膜について、同じ効果が生じる。膜厚は1740オングストロームであり、推定光学濃度は1.12である。 $n=1.7$ と仮定し、上述したと同様の議論を用いて、13%の透過率が得られる。したがって、混合ガスを注意深く変えることによって、193nmで5~13%の透過率を得ることができる。

【0060】従来のフォトリソグラフィック・シャドウ・マスクでは、光学濃度が2より大きく、あるいは透過率が1%より小さいと、膜吸収が非常に大きくなる。膜厚は、2500オングストロームより小さくしなければならない。というのは、膜厚が大きいと、欠陥密度が増大し、パターン・エッジ・プロファイルが低下するからである。表1のプロセス381から、上記要件を満たす、光学濃度 $OD=(2500/1650)\times 1.37=2.08$ が得られる。したがって、DUVでは、アモルファス炭素膜を、普通の(位相シフトの無い)DUV吸収体として用いることができる。

【0061】例4

この例は、前記実施例で説明したアモルファス炭素膜を用いて、どのようにして実際の減衰位相シフト・マス

クを製造できるかを説明する。

【0062】アモルファス炭素膜が、いかなる寸法とすることのできるプレクリーニングした石英板上に堆積される。より好適な石英板は、5インチ(12.7cm)平方、0.090インチ(2.28cm)厚さであり、6インチ(15.2cm)平方、0.150インチ(0.38cm)厚さであり、6インチ(15.2cm)平方、0.250インチ(0.63cm)厚さである。より好適には、基板は6インチ(15.2cm)平方、0.250インチ(0.63cm)厚さである。表2に示されたパラメータによって、膜堆積が選択される。次に、フォトレジストが、アモルファス炭素被覆石英板上にスピンドットされる。次に、フォトレジストは、レーザ書込みツールに露光され、現像される。レーザ書込みは、なんらの基板充電を生ぜず、したがってイメージ変形が避けられる。このイメージ変形は、a-C:H膜のような電気的絶縁膜上でのレジストの電子ビーム・パターンニングにとって共通の問題である。レジストをイメージした後、酸素プラズマ内で反応性イオン・エッチング(RIE)を用いて、a-C:H膜をエッチングすることができる。石英は、エッチング停止層として機能する。レジストを除去した後、マスクが完成する。この製造プロセスを、図6に概略的に示す。石英基板60の表面62上に、本発明に従って、アモルファス炭素膜64をスパッタする。フォトレジスト66を、膜64上に堆積し、パターンニングする。酸素RIEを用いて、パターンニングされたフォトレジストにより、アモルファス炭素膜64内にパターンをエッチングする。フォトレジストを、位相シフト・マスク68を残して、除去する。

【0063】あるいはまた、電子ビームを用いて膜をパターンニングする場合の、製造プロセスの概要を以下に説明し、図7に示す。ブランケット・アモルファス炭素膜70を、石英基板74の表面72上に堆積する。電子ビーム・パターンニングは、絶縁a-C:H膜の充電を生じるので、アモルファス炭素膜の上に、薄い金属層76(Al, Cr, Ti)を堆積する。次に、フォトレジスト78を、構造上にスピンドットし、電子ビーム・ライタに露光させて、現像する。ウェットまたはドライのエッチングを用いて、金属膜をパターンニングし(パターン80)、レジストを除去する。アモルファス炭素膜は、金属のエッチングに用いられる化学物質およびドライ・エッチング・ガスに対して非常に耐性があるので、エッチング停止層として働く。次に、金属層をエッチング・マスクとして働かせて、RIEによりアモルファス炭素膜をエッチングして、パターン82を作成する。最後に、ウェット化学エッチングによって金属層を除去し、石英基板上にパターンニングされたアモルファス炭素膜を残す。このようにして、マスク84が完成される。

【0064】本発明を好適な実施例により説明したが、当業者であれば、本発明の趣旨と範囲から逸脱すること

なく、種々の変形、変更が可能である。

【0065】まとめとして、本発明の構成に関して以下の事項を開示する。

(1) 反応性スパッタ堆積によって基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法であって、アルゴンと、水素と、酸素と、炭化水素およびヘリウムを含む反応性ガスとを含むプロセス・ガスを与える工程と、前記基板と、前記基板とグラファイト・ターゲットをプレクリーンニングするイオン銃と、前記チャンバを真空排気するポンプ手段とを有する堆積チャンバを与える工程と、前記イオン銃を介して不活性ガスを含むプレクリーンニング・ガスを導入し、イオン形態で前記プレクリーンニング・ガスのエネルギー・フラックスを生成し、前記プレクリーンニング・ガスを用いて前記基板をプレクリーンニングする工程と、前記堆積チャンバに前記プロセス・ガスを導入し、前記グラファイト・ターゲットにDCバイアス電圧を印加し、前記基板上にアモルファス水素添加炭素膜を反応的にスパッタ堆積する工程と、を含む、基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(2) 前記炭化水素は、不飽和化合物または飽和化合物である、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(3) 前記飽和炭化水素はアルカンである、上記(2)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(4) 前記アルカン化合物は、メタン、エタン、プロパン、ブタンよりなる群から選択される、上記(3)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(5) 前記アルカン化合物はメタンである、上記(4)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(6) 前記不飽和炭化水素は、アルケンおよびアルキンよりなる群から選択される、上記(2)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(7) 前記アルケンは、エテン、プロペン、イソブテン、n-ブテンよりなる群から選択される、上記(6)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(8) 前記アルキン化合物は、アセチレン、プロピン、1-ブチン、2-ブチンよりなる群から選択される、上記(6)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(9) 前記アルキン化合物はアセチレンである、上記(8)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(10) すべての前記アルゴン、前記水素、前記酸素、前記炭化水素ガス、前記ヘリウム・ガスは、実質的に純粋である、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(11) すべての前記アルゴン、前記水素、前記酸素、前記炭化水素ガス、前記ヘリウム・ガスは、98.5〜99.99%の純度である、上記(10)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(12) 前記炭化水素ガスは、ヘリウムでかなり希釈されて希釈ガスを生成する、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(13) 前記希釈ガスは、約50〜1%の炭化水素と50〜99%のヘリウムとからなる上記(12)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(14) 前記希釈ガスは、2%のアセチレンと98%のヘリウムとからなる、上記(12)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(15) 前記プロセス・ガスは、1〜100 sccmの全流量で、および1〜20 mTorrの全圧で、前記チャンバ内に導入される、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(16) 前記流量は5〜100 sccmである、上記

(15)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(17) 前記流量は約20 sccmである、上記(16)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(18) 前記アルゴン・ガスの流量は、1〜100 sccmである、上記(15)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(19) 前記アルゴン・ガスの流量は、約7 sccmである、上記(18)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(20) 前記水素ガスの流量は、0〜10 sccmである、上記(15)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(21) 前記水素ガスの流量は、1 sccmである、上記(20)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(22) 前記酸素ガスの流量は、1〜10 sccmである、上記(15)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(23) 前記反応性ガスの、前記アルゴン・ガスおよび前記水素ガスに対する流量比は、20:7:1である、上記(15)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(24) 前記全流量の1%の量で加えられた酸素ガスをさらに含む、上記(23)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(25) 前記グラファイト・ターゲットは、約300〜約800 Vの負のDC電圧でバイアスされる、上記

(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(26) 前記グラファイト・ターゲットのDCバイアス

は、約500Vである、上記(25)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(27) 前記グラファイト・ターゲットに加えられるDCパワー密度は、約0.8〜約20W/cm²である、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(28) 前記グラファイト・ターゲットに加えられるDCパワー密度は、2W/cm²である、上記(27)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(29) 前記アモルファス水素添加炭素膜を堆積する前に、アルゴン、またはアルゴンおよび酸素のプラズマまたはイオンビームにより、前記基板をプレクリーンする、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(30) 前記アモルファス水素添加炭素膜は、水素を含むアモルファス結晶構造を堆積したものである、上記

(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(31) 前記アモルファス水素添加炭素膜は、約500〜5000オングストロームの厚さを有する、上記

(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(32) 前記アモルファス水素添加炭素膜は、約1000〜2500オングストロームの厚さを有する、上記

(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(33) 前記基板は、ガラス板または石英板よりなる群より選択される、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(34) 前記アモルファス水素添加炭素膜は、約20〜400オングストローム/分の速度で堆積される、上記

(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(35) 前記アモルファス水素添加炭素膜は、約65オングストローム/分の速度で堆積される、上記(34)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(36) 前記アモルファス水素添加炭素膜は、365nm, 248nm, または193nmの波長で、0.5〜10%の光透過率を有する、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(37) 前記アモルファス水素添加炭素膜は、488nmの波長で、80%より小さい光透過率を有する、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(38) 前記アモルファス水素添加炭素膜は、365nm, 248nm, または193nmの波長で、1.6〜2.2の屈折率を有する、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(39) 前記基板は、25〜400℃の範囲でプレヒートされ、前記波長で前記基板の光透過率を調整する、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(40) 光透過率を有する前記アモルファス水素添加炭素膜は、100〜400℃の温度でアニールされて、前記光透過率を調整する、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

10 (41) 酸素プラズマ中での反応性イオン・エッチングにより、前記アモルファス水素添加炭素膜をパターンニングし、前記基板上にパターンニングされた層を形成する工程をさらに含む、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(42) 前記アモルファス水素添加炭素膜を、193nmレーザ・アブレーション・プロセスによってパターンニングし、前記基板上にパターンニングされた層を形成する、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

20 (43) 前記アモルファス水素添加炭素膜は、365nm, 248nm, または193nmの波長で、単一層減衰位相シフト・マスクとして使用できるように、365nm, 248nm, または193nmの波長で屈折率を有する、上記(41)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

30 (44) 前記アモルファス水素添加炭素膜の厚さおよびその屈折率は、前記アモルファス水素添加炭素膜が、365nm, 248nm, または193nmの波長で、単一層減衰位相シフト・マスクとして使用できるようなものである、上記(42)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(45) 365nm, 248nm, または193nmの波長で、前記アモルファス水素添加炭素膜の光学濃度は、前記アモルファス水素添加炭素膜が前記波長で普通のフォトリソグラフィ・マスクとして用いることができるように、1〜3の範囲にある上記(41)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

40 (46) 365nm, 248nm, または193nmの波長で、前記アモルファス水素添加炭素膜の光学濃度は、前記アモルファス水素添加炭素膜が前記波長で普通のフォトリソグラフィ・マスクとして用いることができるように、1〜3の範囲にある上記(42)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(47) 上記(1)の方法により製造された被覆基板。

(48) 上記(39)の方法により製造された被覆基板。

(49) 上記(40)の方法により製造された被覆基板。

(50) 上記(41)の方法により製造された被覆基板。

(51) 上記(42)の方法により製造された被覆基

板。

(52) 上記(43)の方法により製造された被覆基板。

(53) 上記(44)の方法により製造された被覆基板。

(54) 上記(45)の方法により製造された被覆基板。

(55) 上記(46)の方法により製造された被覆基板。

(56) 基板の上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法であって、前記基板をプレクリーニング・ガスにさらす工程と、水素、酸素、ヘリウムを含むガスを与える工程と、グラファイト・ターゲットを与える工程と、前記グラファイト・ターゲットに電圧を印加する工程と、前記グラファイト・ターゲットを粒子ビームに向けて前記基板の上にアモルファス水素添加炭素膜をスパッタ堆積する工程と、を含む、基板の上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(57) スパッタ蒸着によって基板の上に、ダイヤモンド・ライク炭素膜を堆積する方法であって、炭化水素およびヘリウムのガスを混合する工程と、前記基板と、炭素を含むターゲットとを有するスパッタ・チャンバを与える工程と、前記混合ガスを前記スパッタ・チャンバへ導入して、前記基板上へダイヤモンド・ライク炭素を堆積する工程と、を含む、基板の上にダイヤモンド・ライク炭素膜を堆積する方法。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施するのに有用なスパッタ堆積装置の概略図である。

【図2】本発明によって形成されたアモルファス炭素膜の光学濃度対波長のプロットを示す図である。

【図3】マスク変位の関数として位相角信号のプロット *

*を示す図である。

【図4】本発明による他のアモルファス炭素膜の光学濃度対波長のプロットを示す図である。

【図5】本発明による他のアモルファス炭素膜の光学濃度対波長のプロットを示す図である。

【図6】本発明により位相シフト・マスクを製造するためにRIEエッチングを使用するプロセスを概略的に示す図である。

【図7】本発明により位相シフト・マスクを製造するために電子ビームを使用するプロセスを概略的に示す図である。

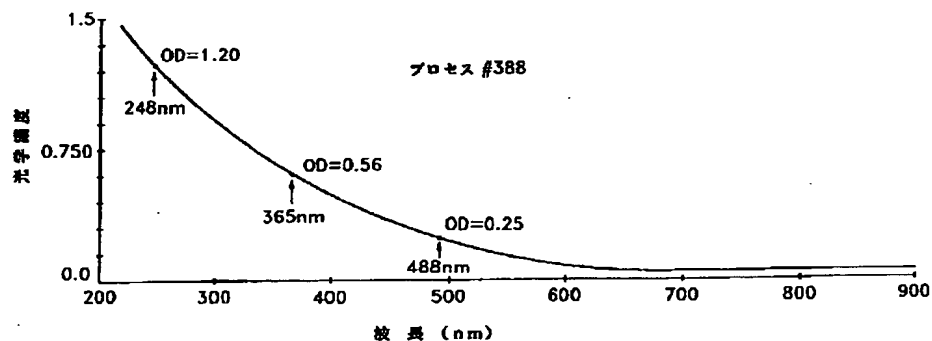
【図8】257nmの波長におけるプロセス・パラメータと光学特性の表を示す図である。

【図9】248nmの波長におけるプロセス・パラメータと光学特性の表を示す図である。

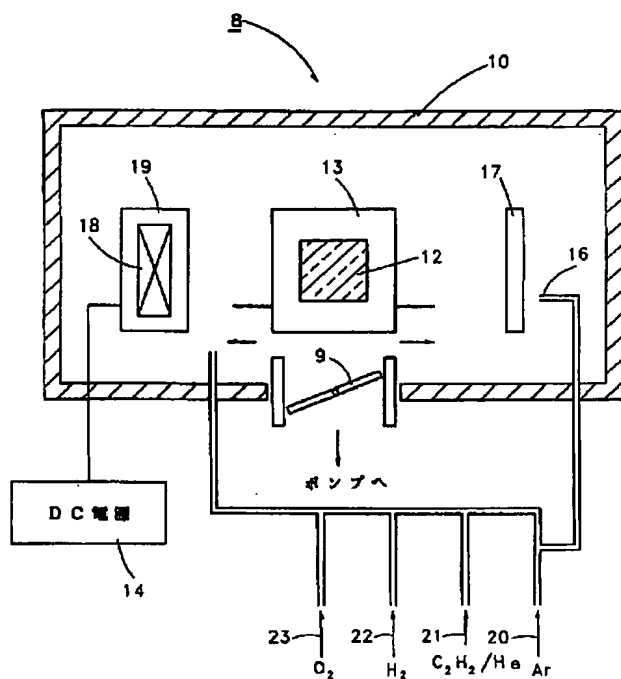
【符号の説明】

- 8 スパッタ堆積装置
- 9 スロットル・バルブ
- 10 反応チャンバ
- 12 基板
- 13 サンプル・ホルダ
- 14 DC電源
- 16 注入口
- 17 イオン銃
- 18 永久磁石
- 19 スパッタリング・ターゲット
- 20, 21, 22, 23 導管
- 60, 74 石英基板
- 64, 70 アモルファス炭素膜
- 66, 78 フォトリジスト
- 68 位相シフト・マスク
- 76 金属層

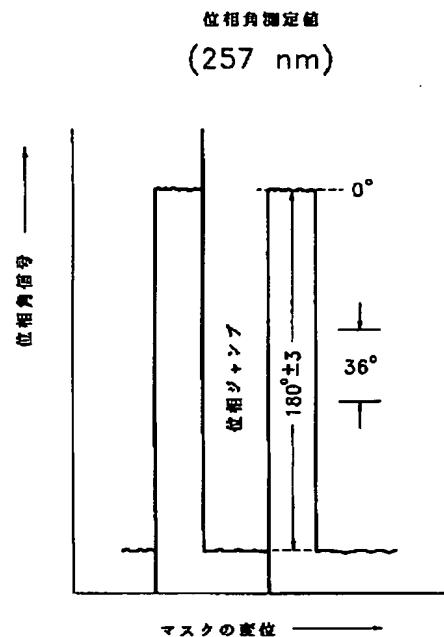
【図2】



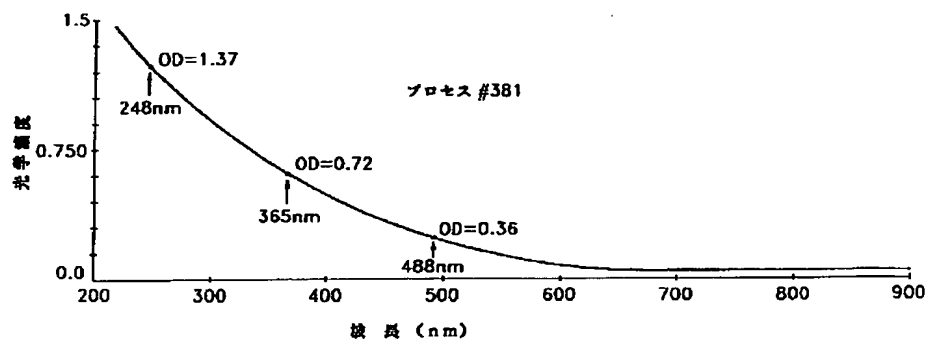
【図1】



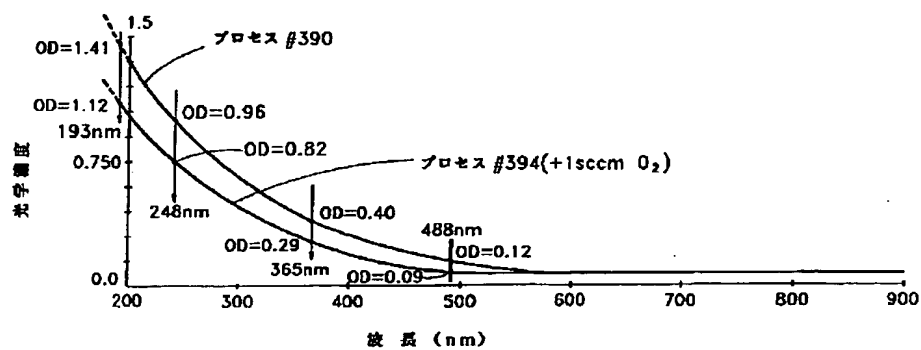
【図3】



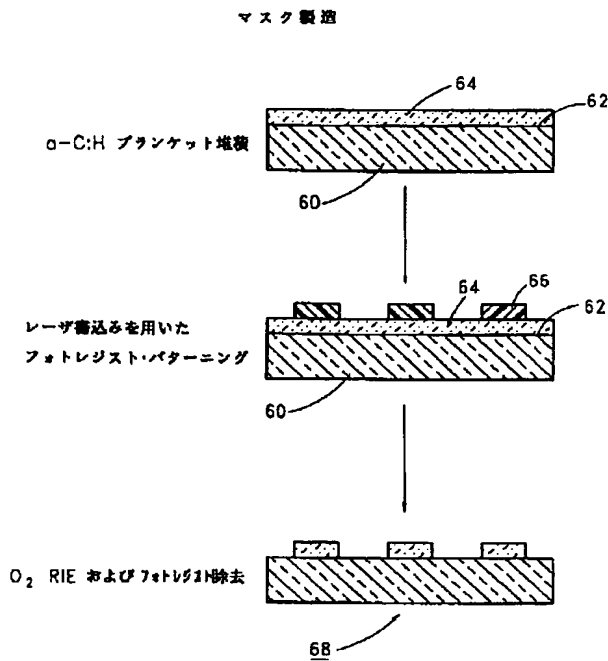
【図4】



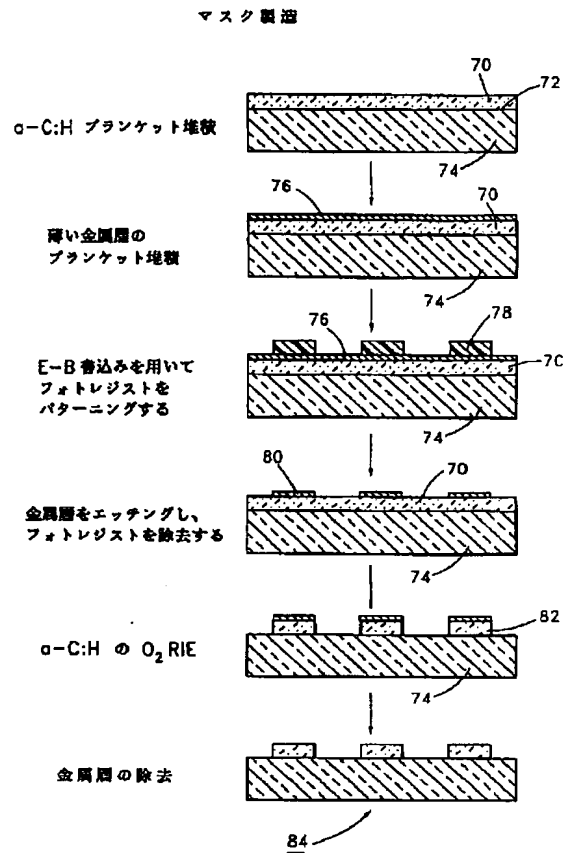
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

表 1

257nm

加工	パワー W/cm ²	圧力 mTORR	時間 MIN	Ar/H ₂ SCCM	C ₂ H ₂ -He SCCM	T% 490nm	θ 度	n	T (%)	OD	厚さ μm
370	1.94	7	30	10\5	10	71	165	1.75	9.9	1.0	1560
372	1.94	7	30	10	20	44	182	1.80	4.1	1.39	1620
376	1.94	7	30	10\1	20	50	179	1.76	4.4	1.36	1668
378	1.94	7	267	7	21	50	194	1.78	4.6	1.34	1765
381	1.94	7	267	5	15	44	181	1.78	4.3	1.37	1650
382	1.94	7	30	5\5	15	74	182	1.72	9.9	1.0	1810
383	1.94	7	30	5\3	15	64	197	1.77	7.1	1.15	1815
384	1.94	7	30	5\1	15	47	190	1.76	4.7	1.33	1768
387	1.94	8	26	7\5	21	82	160	1.70	13.8	0.86	1630
388	1.94	7	26	7\1	21	58	181	1.75	6.4	1.19	1709
389	1.94	7	26	7\2	21	66	180	1.73	7.8	1.1	1640
390	1.94	7	26	7\3	21	75	167	1.71	11	0.96	1668
394	1.94	7	30	3	20	46	210	1.79	3.5	1.46	1890

【図 9】

表 2

248nm

加圧	パワー W/cm ²	圧力 mTORR	Ar/H ₂ SCCM	C ₂ H ₂ -He SCCM	φ 度	n	T (%)	OD	厚さ μm ±0.1
370	1.94	7	10\5	10	180	1.75	8.7	1.06	1653
372	1.94	7	10	20	180	1.80	4.7	1.33	1550
376	1.94	7	10\1	20	180	1.76	4.7	1.33	1632
378	1.94	7	7	21	180	1.78	6.2	1.21	1590
381	1.94	7	5	15	180	1.78	4.9	1.32	1590
382	1.94	7	5\5	15	180	1.72	11.2	0.95	1722
383	1.94	7	5\3	15	180	1.77	9.5	1.02	1610
384	1.94	7	5\1	15	180	1.76	5.9	1.23	1632
387	1.94	8	7\5	21	180	1.70	11.7	0.93	1771
388	1.94	7	7\1	21	180	1.75	7.1	1.15	1653
389	1.94	7	7\2	21	180	1.73	7.2	1.14	1699
390	1.94	7	7\3	21	180	1.71	10	1.0	1746
394	1.94	7	3	20	180	1.79	6.2	1.21	1570

フロントページの続き

(72)発明者 エドワード・ディー・バビシュ
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 チャッ
 パカ マッケッソン ヒル ロード 23

(72)発明者 アレッサンドロ・セザール・コリーガリ
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ヨーク
 タウン ハイツハノーヴァー ストリート
 756

(72)発明者 フュアド・エリアス・ドーニー
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 カトナ
 ー セダー ロード 125